

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-274751

(43)Date of publication of application : 11.11.1988

(51)Int.Cl.

C23C 4/06

(21)Application number : 62-108441

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 01.05.1987

(72)Inventor : MIYAMOTO NORITAKA  
TOMOTA TAKASHI

## (54) CERAMIC THERMALLY SPRAYED MEMBER

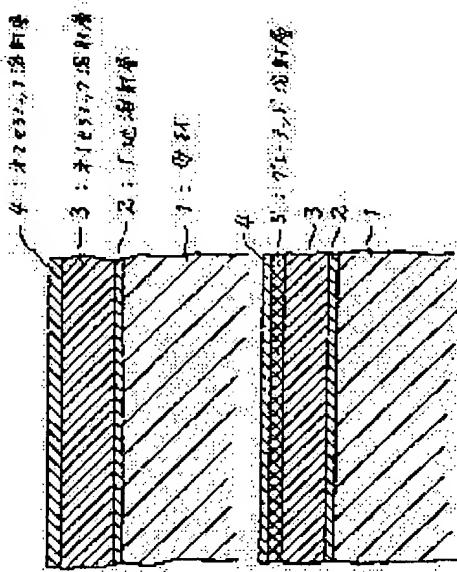
### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the durability of the title member in a high-temp. corrosive atmosphere and to provide excellent heat insulating property and heat resistance by thermally spraying a first layer of zirconia and a second layer of alumina, titania, etc. through a thermally sprayed substrate layer having good adhesion to ceramics on a metallic base material.

**CONSTITUTION:** The thermally sprayed substrate layer 2 of an Ni-based alloy, etc., having good adhesion to ceramics is formed on the surface of the metallic base material 1. The first ceramic thermally sprayed layer 3 consisting of zirconia is then formed thereon, and the second ceramic thermally sprayed layer 4 consisting of ≥

1 kind among alumina, titania, or spinel is formed

thereon. Alternatively, a grated thermally sprayed layer 5 consisting of ≥1 kind among zirconia, alumina, titania, and spinel and wherein the zirconia content is decreased from the first thermally sprayed layer 3 side to the surface side is formed on the first thermally sprayed layer 3, and then the above-mentioned second thermally sprayed layer 4 is formed. By this method, the infiltration of the external air is prevented, and the release of the ceramic thermally sprayed layer due to the oxidation and corrosion of the thermally sprayed substrate layer 2 can be prevented.



## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-274751

⑯ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 23 C 4/06識別記号  
厅内整理番号  
6686-4K

⑰ 公開 昭和63年(1988)11月11日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

④発明の名称 セラミック溶射部材

⑤特願 昭62-108441

⑥出願 昭62(1987)5月1日

⑦発明者 宮本典孝 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑧発明者 友田隆司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑨出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

⑩代理人 弁理士 豊田武久 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

セラミック溶射部材

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属母材の表面に、セラミックとの密着性が良好な金属からなる下地溶射層が形成され、その下地溶射層の上にジルコニアからなる第1セラミック溶射層が形成され、その第1セラミック溶射層の上に、アルミナ、チタニアもしくはスピネルのうちの1種または2種以上からなる第2セラミック溶射層が形成されていることを特徴とするセラミック溶射部材。

(2) 金属母材の表面に、セラミックとの密着性が良好な金属からなる下地溶射層が形成され、その下地溶射層の上にジルコニアからなる第1セラミック溶射層が形成され、その第1セラミック溶射層の上に、アルミナ、チタニアもしくはスピネルのうちの1種または2種以上とジルコニアとからなりかつ表面に向ってジルコニアの混合比が減少するグレーテッド溶射層が形成され、さらに

そのグレーテッド溶射層の上に、アルミナ、チタニアもしくはスピネルのうちの1種または2種以上からなる第2セラミック溶射層が形成されていることを特徴とするセラミック溶射部材。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

この発明はアルミニウム合金等からなる母材の表面に断熱性や耐熱性の優れたセラミック溶射層を形成したセラミック溶射部材に関し、特に自動車用エンジンのピストン頂部やシリンダのボア部の如く、高温腐食雰囲気での加熱と冷却が繰返される部分に使用される部材として最適なセラミック溶射部材に関するものである。

## 従来の技術

従来から、自動車エンジン用ピストンの如く、高温加熱される部位を有する部材、特にアルミニウム合金を母材とする部材においては、母材表面に熱伝導率が低くかつ耐熱性が優れたセラミックを溶射してセラミック溶射層を形成することにより、断熱性や耐熱性を改善したセラミック溶射部

材が適用されている。

このような従来のセラミック溶射部材について、自動車エンジン用ピストンを例に探って以下さらに詳細に説明する。

近年、エンジンに使用されるピストンとしては、エンジンにおける往復運動部の慣性力を低減させるための軽量化を主眼として、アルミニウム合金により鋳造成形されたピストンを使用することが多くなっている。しかしながらアルミニウム合金は熱伝導率が大きい材料であるから、アルミニウム合金製ピストンを用いたエンジンでは、燃焼室における燃料の燃焼によって発生した燃焼熱がピストンを介して燃焼室外へ伝達され、その分だけエンジンの熱効率を悪化させてエンジンの出力、燃費を低下させる傾向があった。そこでアルミニウム合金製ピストンを介して燃焼室外へ伝達される熱損失を低減するために、ピストンの頂面（ピストンヘッド）等に熱伝導率の小さいセラミック材料を溶射して、断熱性を改善したセラミック溶射ピストンの適用が試みられている（例えば

「Cummins/TACOH Advanced Adiabatic Engin.」

R.Kamo et al. SAE Paper No.840428等）。

しかしながら、このようにアルミニウム合金を母材としてセラミック溶射層を形成したセラミック溶射ピストンにおいては、母材であるアルミニウム合金の熱膨張係数とセラミック材料の熱膨張係数との間に大きな差があり、そのためエンジンの作動に伴なう加熱・冷却を繰返している間にアルミニウム合金製母材表面とセラミック溶射層との熱膨張差に起因してその界面に亀裂が発生し、遂には母材表面からセラミック溶射層が剥離・脱落してしまうことがある。

そこで最近では、セラミック溶射層に用いるセラミック材料として、各種のセラミック材料のうちでも熱膨張係数が最も金属に近いものの一つであるジルコニア ( $ZrO_2$ ) を選択するになっている。しかしながらこのようにジルコニア溶射層を形成したセラミック溶射部材においても、ジルコニア溶射層の剥離・脱落を確実に防止することは困難であった。

一方、従来からアルミニウム合金母材とセラミック溶射層との熱膨張係数の差によるセラミック溶射層の剥離を防止するための方法として、予め母材の表面に熱膨張係数が母材とセラミックとの間の中間でしかもセラミックとの密着性が良好な金属、例えば Ni-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金、Ni-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y 合金、Ni-Co-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y 合金などを薄く溶射して、ボンド層あるいは中間層と称される下地溶射層を形成しておき、その下地溶射層の上にセラミック溶射層を溶射する方法が知られている（例えば前掲刊行物）が、このように下地溶射層を形成した場合でも、熱膨張差に起因するセラミック溶射層の剥離・脱落を防止するには未だ充分ではなかった。

一方、本出願人が既に出願した特願昭 60-123438号の提案や特開昭 59-177375号公報に示されているように、セラミック溶射層の一部に不連続な部分を設けたり、特開昭 58-87273号公報に示されているようにセラミック層に予め微細な割れを導入させておいたりして、セラミック層に生じる応

力を緩和する方法も知られているが、最近の高負荷の使用条件下においては、これらの応力緩和方法だけではセラミック溶射層の剥離・脱落を防止するには必ずしも充分ではなかった。

さらに出願人は、既に特願昭 61-125720号において、セラミック溶射の前に予め母材表面層に母材の熱膨張係数を下げる方向へ寄与する元素を合金化させておくことによってセラミック溶射層と母材との熱膨張係数差を小さくし、セラミック溶射層の剥離を防止したセラミック溶射部材を提案しており、また特願昭 61-263314号においては、母材と下地溶射層との界面に拡散層を金属面の 2~50%を占めるように形成することによって下地溶射層の母材に対する密着強度を高める方法を提案している。さらに本出願人は、特願昭 61-305780号において、下地溶射層とセラミック溶射層との間に炭化物もしくは窒化物からなる中間層を形成して上層のセラミック溶射層に亀裂が生じた時に中間層の炭化物もしくは窒化物が酸化物に変化する際の体積膨張により亀裂を修復するようにした

セラミック溶射部材を提案しており、そしてまた特願昭61-306625号においては、セラミック溶射層を形成するにあたって、大径セラミック粉末と小径セラミック粉末とを混合して、その混合粉末を、大径粒子が完全には溶融せずかつ小径粒子が溶融するような条件で溶射して、表面まで連続する連続気孔を有しかつ空隙率の高いセラミック溶射層を形成し、その空隙（連続気孔）によって熱膨張差による応力を緩和するようにした方法を提案している。しかしながらこれらのセラミック溶射部材は、いずれもかなりの程度まではセラミック層の剥離・脱落を防止することができるものの、未だ完全に防止できるには至っていない。

#### 発明が解決すべき問題点

セラミック溶射部材においてセラミック溶射層の剥離・脱落が生じる原因は、母材である金属とセラミックとの熱膨張係数の差が主原因であるが、既に述べたように特にセラミックとして母材金属の熱膨張係数に近い大きな熱膨張係数を有するジルコニアを用いた場合でもジルコニア溶射層の剥

離・脱落を確実には防止し得なかった。このようにジルコニア溶射層でもその剥離・脱落が生じる原因について本発明者が詳細に検討した結果、単に母材との熱膨張係数の差だけではなく、ジルコニア溶射層におけるジルコニア粒子の性状自体にも原因があることが判明した。以下にその知見を述べる。

母材表面にNi基合金等からなる下地溶射層を形成してその上にジルコニア溶射層を形成したセラミック溶射部材を、酸化雰囲気や高温腐食雰囲気で使用した場合のジルコニア溶射層の剥離・脱落の状況を調べたところ、外部の酸化性あるいは腐食性のガスがジルコニア溶射層中のマイクロクラックを通じて下地溶射層に至り、その下地溶射層が酸化性ガスや腐食性ガスに侵されて下地溶射層とジルコニア溶射層との界面の結合力が弱まり、それによって容易にジルコニア溶射層の剥離に至っていることが判明した。このようにジルコニア溶射層にマイクロクラックが存在することが溶射層の剥離・脱落の間接原因となっているが、ジル

コニア溶射層にマイクロクラックが生じている原因は次の通りであることが実験によって明らかになった。すなわち、溶射ガンにより溶射されたジルコニア溶融粒子は、先に溶射されているジルコニア層に衝突して付着する。この時、ジルコニア溶融粒子は約 $10^5 \sim 10^6$  °C/m/sという急激な速さで凝固するが、凝固収縮に加えてジルコニアは熱膨張係数が大きいため冷却収縮量が大きく、そのため凝固→冷却という過程でジルコニア粒子は大きく収縮することになる。しかもその凝固→冷却時には、粒子の下側の部分は先に溶射されているジルコニア層に強固に付着しているため、粒子収縮時に粒子内に大きな応力が作用し、粒子内に多数のマイクロクラックが生じるのである。このようなジルコニア溶射層におけるジルコニア溶射粒子の凝固後の1粒（但し $Y_2O_3$ により安定化した $ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$ 粒子）についての顕微鏡写真を第5図に示す。第5図に示すようにジルコニア溶射粒子内には多数の“ひび割れ”状のマイクロクラックが形成されており、したがってこの

マイクロクラックを通じて外部の酸化性ガスもしくは腐食性ガスが下地溶射層まで侵入し、前述のように下地溶射層が侵されて界面の結合力を弱め、ジルコニア溶射層の剥離を招いていたのである。

この発明は以上の事情を背景としてなされたもので、主要セラミック材料としてジルコニアを使用しながらも、前述のように外部の酸化性ガスもしくは腐食性ガスが下地溶射層にまで至らないようにし、これによって下地溶射層の酸化、腐食に起因するセラミック溶射層の剥離を未然に防止し得るようにしたセラミック溶射部材を提供することを目的とするものである。

#### 問題点を解決するための手段

第1発明のセラミック溶射部材は、例えば第1図に示すように、金属からなる母材1の表面に、セラミックとの密着性が良好なNi基合金等の金属からなる下地溶射層2が形成され、その下地溶射層2の上にジルコニア( $ZrO_2$ )からなる第1セラミック溶射層3が形成され、その第1セラミック溶射層3の上に、アルミニウム( $Al_2O_3$ )、

チタニア ( $TiO_2$ ) もしくはスピネル ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) のうちの 1 種または 2 種以上からなる第 2 セラミック溶射層 4 が形成されてものであって、このようにジルコニアからなる第 1 セラミック溶射層 3 の上にアルミナ、チタニア、スピネルの 1 種または 2 種以上からなる第 2 セラミック溶射層 4 を形成しておくことによって外気の侵入を防止し、下地溶射層の酸化、腐食に起因するセラミック溶射層の剥離を防止している。

また第 2 発明のセラミック溶射部材は、例えば第 2 図に示すように、金属からなる母材 1 の表面にセラミックとの密着性が良好な Ni 基合金等の金属からなる下地溶射層 2 が形成され、その下地溶射層 2 の上にジルコニアからなる第 1 セラミック溶射層 3 が形成され、さらにその第 1 セラミック溶射層 3 の上に、ジルコニアと、アルミナ、チタニアもしくはスピネルの 1 種または 2 種以上とからなりかつ第 1 セラミック溶射層の側から表面側へ向けてジルコニアの含有量が減少するグレーティング溶射層 4 が形成され、さらにそのグレーティング溶射層 4 の上に、アルミナ、チタニアもしくはスピネルの 1 種または 2 種以上からなる第 2 セラミック溶射層 5 が形成される。

射層 3 の構成セラミック材料であるジルコニアの熱膨張係数  $10 \times 10^{-6} / \text{℃}$  よりも小さい。したがって第 2 セラミック溶射層 4 のセラミック材料を溶射するにあたっては、アルミナ、チタニアもしくはスピネルからなる溶融セラミック粒子が先に形成されている溶射層に衝突・付着して凝固する際に、凝固→冷却の過程で生じる収縮量がジルコニアからなる粒子の凝固→収縮過程での収縮量に比べて少なくなる。そのため第 2 セラミック溶射層 4 における凝固後のセラミック粒子に生じるマイクロクラックは、ジルコニアの場合と比べて少なくなり、またそのマイクロクラックの割れ幅も小さくなる。一例として、アルミナからなる溶射粒子の凝固後の断面を第 4 図に示す。既に説明した第 5 図のジルコニア溶射粒子の場合と比較すれば、アルミナ溶射粒子の内部のマイクロクラックが少なくかつその幅も狭いことが明らかである。このようにアルミナ、チタニアもしくはスピネルからなる第 2 セラミック溶射層 4 はその内部のマイクロクラックが少なくかつマイクロクラックの幅も狭くなるのである。

グド溶射層 5 の上にアルミナ、チタニアもしくはスピネルの 1 種または 2 種以上からなる第 2 セラミック溶射層 4 が形成されたものであって、このようにグレーティング溶射層 5 を形成しておくことによって、第 1 発明のセラミック溶射部材の場合よりも一層確実にセラミック溶射層の剥離を防止し得るようにされている。

### 作用

第 1 発明のセラミック溶射部材は、第 1 図に例示しているように、ジルコニアからなる第 1 セラミック溶射層 3 の上に、アルミナ、チタニア、スピネルのうちから選ばれた 1 種または 2 種以上からなる第 2 セラミック溶射層 4 が形成されている。したがってジルコニアからなる第 1 溶射層 3 は直接外気に触れないことになる。

ここで、第 2 セラミック溶射層 4 を構成しているセラミック材料であるアルミナ、チタニア、スピネルは、その熱膨張係数がアルミナでは  $7 \times 10^{-6} / \text{℃}$ 、チタニアでは  $7 \times 10^{-6} / \text{℃}$ 、スピネルでは  $8 \times 10^{-6} / \text{℃}$  と、いずれも第 1 セラミック溶

いため、通気性がジルコニアからなる溶射層よりも格段に低く、そのため外気がセラミック層の内部へ侵入しにくうことになる。

既に述べたように下地溶射層の上にジルコニア溶射層のみを形成した従来のセラミック溶射部材では、酸化性雰囲気や腐食性雰囲気で使用した場合に外部の酸化性ガスもしくは腐食性ガスがジルコニア溶射層を透過して容易に下地溶射層に到達するところから、下地溶射層の酸化や腐食が早期に進行していたが、この発明のセラミック溶射部材の場合は上述のように最外表面に存在する第 2 セラミック溶射層 4 の通気性が低いため、外部の酸化性ガスもしくは腐食性ガスがセラミック溶射層内部まで侵入して下地溶射層に到達することが有効に抑制され、そのため下地溶射層の酸化や腐食が防止されるところから、下地溶射層の酸化や腐食によりその下地溶射層と第 1 セラミック溶射層との界面における結合力が低下することが防止され、セラミック溶射層の剥離や脱落が生じにくくなるのである。

なおここで第1セラミック溶射層としてはジルコニアを用いているが、ジルコニアは既に述べたように熱膨張係数が母材や下地溶射層の金属の熱膨張係数に近く、したがって熱膨張差に起因する応力は比較的小さい。したがってこの発明のセラミック溶射部材では、最外表面に通気性の低い第2セラミック溶射層が存在することと、第1セラミック溶射層と母材や下地溶射層との熱膨張係数差が小さく熱膨張差による応力が小さいことが相俟って、著しく優れたセラミック溶射層の剥離防止効果を得ることができるのである。換言すれば、この発明では、母材や下地溶射層との熱膨張差が小さい点では有利なジルコニアを用いつつ、その欠点であるマイクロクラック（通気性）による不利を第2セラミック溶射層によって補って、耐剥離性を改善したものと言うことができる。

またこの発明のセラミック溶射部材は、セラミック層剥離の問題に対し次のような点からも有利である。すなち、一般にセラミック層は断熱性が著しく高いため高温雰囲気で使用すればその層内

に厚み方向に大きな温度勾配が生じ、これによって外側では熱膨張が大きく内側では熱膨張が小さくなってしまって、層内でも熱応力が発生し、層内での破壊が生じるおそれがある。しかしながらこの発明のセラミック溶射部材の場合、外側（外表面側）の部分をジルコニアよりも熱膨張係数の小さいアルミナ、チタニアもしくはスピネルからなる第2セラミック溶射層で置換することによって、温度が高い外側でも熱膨張が小さくなり、その結果セラミック層内で発生する熱応力も小さくなってしまって、層内での亀裂発生が生じにくくなり、層内亀裂発生による剥離も生じにくくなっているのである。

次に第2発明のセラミック溶射部材について説明すると、第2発明のセラミック溶射部材が第1発明のセラミック溶射部材と異なる点は、第2図に例示しているように、ジルコニアからなる第1セラミック溶射層3と最外表面のアルミナ、チタニアもしくはスピネルの1種または2種以上からなる第2セラミック溶射層4との間に、グレーテッド溶射層5が形成されている点である。このグ

レーテッド溶射層5は、第1セラミック溶射層3の構成材料であるジルコニアと、第2セラミック溶射層4の構成材料であるアルミナ、チタニア、スピネルの1種または2種以上とからなり、かつジルコニアの含有量が第1セラミック溶射層3の側から第2セラミック溶射層4の側へ向けて段階的に減少もしくは漸減するように構成されたもので、このようなグレーテッド溶射層5を介在させることによって第1セラミック溶射層3と第2セラミック溶射層4との熱膨張係数の差に起因する応力を緩和することができるとともに、第1および第2セラミック溶射層3、4の間の密着強度を高めることができ、したがって第1および第2セラミック溶射層3、4の間で剥離が生じたりすることを有効に防止できる。なお第2図においては第1セラミック溶射層3とグレーテッド溶射層5との境界およびグレーテッド溶射層5と第2セラミック溶射層4との境界がそれぞれ明確にあらわれているように示したが、実際上はこれらの境界は明確にあらわれないのが通常である。

なお以上のような第1発明および第2発明のセラミック溶射部材において、下地溶射層2としては、第1セラミック溶射層3を構成しているジルコニアに対する密着性が良好でしかもアルミニウム合金等の母材1の金属とジルコニアとの間の熱膨張係数を有する金属、例えばNi-Al合金、Ni-Cr合金、Ni-Cr-Al合金、Ni-Cr-Al-Y合金、Ni-Co-Cr-Al-Y合金等を用いれば良く、またその厚みは特に限定しないが、通常は0.05～0.1mm程度とすれば良い。

また第1セラミック溶射層3を構成するジルコニアとしては、 $Y_2O_3$ やCaO、MgOなどによって安定化したものを用いることが望ましい。この第1セラミック溶射層3の厚みは特に限定しないが、この発明のセラミック溶射部材の場合、断熱層としての機能や強度等を主として担うのは第2セラミック溶射層4ではなく第1セラミック溶射層3であり、その観点から通常は0.1～1mm程度の厚さとする。

さらに第2セラミック溶射層4は、前述のようにアルミナ、チタニアもしくはスピネルからなるものであって、そのうちの1種を単独で用いても、また2種以上を複合して用いても良い。その第2セラミック溶射層4の厚みは、要は第1セラミック溶射層3への外気の侵入を阻止し得る程度とすれば足り、実際上は0.05mm～0.5mm程度とすれば良い。またグレーテッド溶射層5を形成する場合は、グレーテッド溶射層5と第2セラミック溶射層4の合計厚みを0.1mm～0.5mm程度とするのが好ましい。

### 実施例

#### [実施例1]

純アルミニウム(JIS 1100)からなる50×50×10mmの平板の一面に、スチールグリットによるショットブラスト処理を施した後、その面に下地溶射層としてNiAl合金を0.1mmの厚さで溶射し、さらにその下地溶射層の上に第1セラミック溶射層としてZrO<sub>2</sub>・8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.4mmの厚さで溶射し、次いでその第1セラミック溶射層の上に

第2セラミック溶射層としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.1mmの厚さで溶射して、この発明によるセラミック溶射部材を作成した。

#### [比較例1]

純アルミニウムからなる50×50×10mmの平板の一面に下地溶射層としてNiAl合金を0.1mmの厚さで溶射した後、その下地溶射層の上にセラミック溶射層としてZrO<sub>2</sub>・8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.5mm厚で溶射して、比較例1のセラミック溶射部材とした。この比較例1におけるセラミック溶射層の厚みは、実施例1における第1セラミック溶射層、第2セラミック溶射層の合計厚みと同じである。

以上の実施例1および比較例1の各セラミック溶射部材について、次のような熱サイクル試験を行なった。すなわち、アセチレン-酸素ガスバーナにより60秒間セラミック溶射層の中央部を加熱した後、50℃に保持した水中に入れて急冷し、60秒間保持する加熱-冷却のサイクルを5000サイクル繰返した。その結果、従来の比較例1のセラミック溶射部材では、1100サイクルでセラミック層

の剥離が生じたが、この発明による実施例1のセラミック溶射部材では5000サイクル後もセラミック溶射層に異常が認められなかった。

また上述の熱サイクル試験後の実施例1および比較例1のセラミック溶射部材について、下地溶射層の上面(セラミック溶射層と接する面)のEPMA分析を行なったところ、比較例1の場合は下地溶射層の全面に酸化が認められたのに対し、実施例1の場合は酸化は気孔の周囲の部分しか認められなかった。

#### [実施例2]

第3図に示すようにピストン頂部6にカップ状の燃焼室7を有するディーゼルエンジン用ピストン8を製造するにあたって、その燃焼室7の母材内壁面に次のように溶射層を形成した。すなわち先ずアルミニウム合金(JIS AC8A)によって母材(ピストン本体)を常法にしたがって鋳造し加工した後、燃焼室7の内壁面にスチールグリットによるショットブラスト処理を施し、次いで燃焼室7の内壁面に下地溶射層としてNiAl

合金を0.1mmの厚さで溶射した。次にその下地溶射層の上に第1セラミック溶射層としてZrO<sub>2</sub>・8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.3mmの厚さで溶射し、続いてZrO<sub>2</sub>・8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>をその成分比(ZrO<sub>2</sub>・8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>比)が表面へ向って段階的に小さくなるように溶射してグレーテッド溶射層を形成し、そのグレーテッド溶射層の表面にはTiO<sub>2</sub>が100%の第2セラミック溶射層を形成した。なおこれらのグレーテッド溶射層と第2セラミック溶射層の合計厚みは0.2mmとした。

#### [比較例2]

実施例2と同様にJIS AC8A製のピストン本体を鋳造し、その燃焼室内壁面にスチールグリットによるショットブラスト処理を施した後、下地溶射層としてNiAl合金を0.1mmの厚さで溶射した。次いでその下地溶射層の上にZrO<sub>2</sub>・8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.5mmの厚さで溶射して、比較例2のピストンとした。このZrO<sub>2</sub>・8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶射厚みは、実施例2における第1セラミック

溶射層+グレーーテッド溶射層+第2セラミック溶射層の合計厚みと同じである。

以上の実施例2のピストンおよび比較例2のピストンを各2個用意し、これらを4気筒ディーゼルエンジンに組込んで300時間の実機耐久試験を行なった。エンジン条件は、回転数4000rpm、過給圧550mmHg、馬力85HPである。

この耐久試験による300時間後の各ピストンを観察したところ、比較例2のピストンではそれぞれ6.4cm<sup>2</sup>、3.9cm<sup>2</sup>の面積でセラミック層が剥離していたのに対し、実施例2によるピストンでは剥離が全く認められなかった。

#### 発明の効果

以上の実施例からも明らかなように、この発明のセラミック溶射部材はジルコニアからなる第1セラミック溶射層の上に、ジルコニアよりも熱膨張係数が小さいアルミナ、チタニアもしくはスピネルの1種または2種以上からなる第2セラミック溶射層が形成されたものであり、この第2セラミック溶射層はマイクロクラックが少なくかつそ

のマイクロクラックの幅も小さいため通気性が低く、したがって外部の酸化性もしくは腐食性のガスがセラミック層を透過して下地溶射層に達することを防止でき、そのため下地溶射層が酸化もしくは腐食してセラミックとの界面の結合力が低下するような事態を有効に防止でき、また高温雰囲気で使用した場合に最も高温となる最外表面の第2セラミック溶射層の熱膨張係数が内側の第1セラミック溶射層より小さいため、セラミック層内での厚み方向の温度勾配によるセラミック層内厚み方向の熱膨張量の差が少なく、そのためセラミック層内で生じる熱応力も小さく、さらに母材や下地溶射層に近い第1セラミック溶射層のジルコニアはその熱膨張係数が母材や下地溶射層の熱膨張係数に近いため、母材や下地溶射層と第1セラミック溶射層との間の熱膨張の差も小さいから、その間での熱応力も少なく、したがってこれらが総合的に機能して、セラミック層の剥離・脱落が有効に防止される。したがってこの発明のセラミック溶射部材は、高温酸化性雰囲気、高温腐食性

雰囲気での加熱と冷却が繰返される部材、例えば内燃機関のピストン等に適用すれば、耐久性を従来よりも格段に向上させて、優れた断熱性、耐熱性を長期間発揮することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は第1発明のセラミック溶射部材の一例を模式的に示す縦断面図、第2図は第2発明のセラミック溶射部材の一例を模式的に示す縦断面図、第3は実施例2において用いたピストン本体の部分切欠正面図、第4図はアルミナ(A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の溶射粒子の断面金属組織写真(倍率1000倍)、第5図はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>·8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の溶射粒子の断面金属組織写真(倍率1000倍)である。

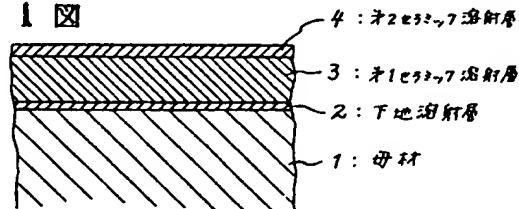
1…母材、2…下地溶射層、3…第1セラミック溶射層、4…第2セラミック溶射層、5…グレーーテッド溶射層。

出願人 トヨタ自動車株式会社

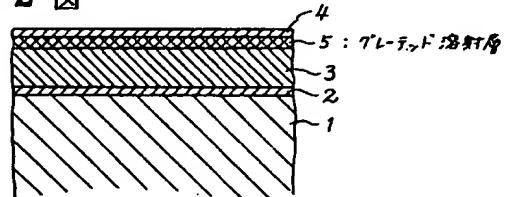
代理人 弁理士 豊田武久

(ほか1名)

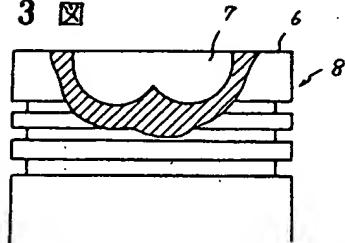
第1図



第2図



第3図



## 手 続 補 正 書 (方式)

昭和62年8月4日

特許庁長官 謹

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第108441号

## 2. 発明の名称

セラミック溶射部材

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

名称 (320) トヨタ自動車株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都港区芝4丁目7番6号

尾家ビル5階 電話 (453) 6591

氏名 弁理士(8327) 豊田武久

(ほか1名)



## 5. 補正命令の日付

昭和62年7月28日(発送日)

## 6. 補正の対象

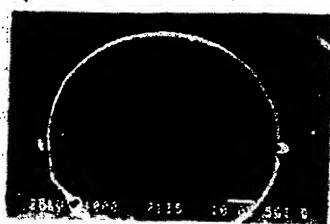
明細書の図面の簡単な説明の欄

## 7. 補正の内容

明細書第25頁第9行目の「第3は」を「第3図は」と訂正する。

力入  
審査  
○  
岩川

第4図



第5図

